

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001172555
PUBLICATION DATE : 26-06-01

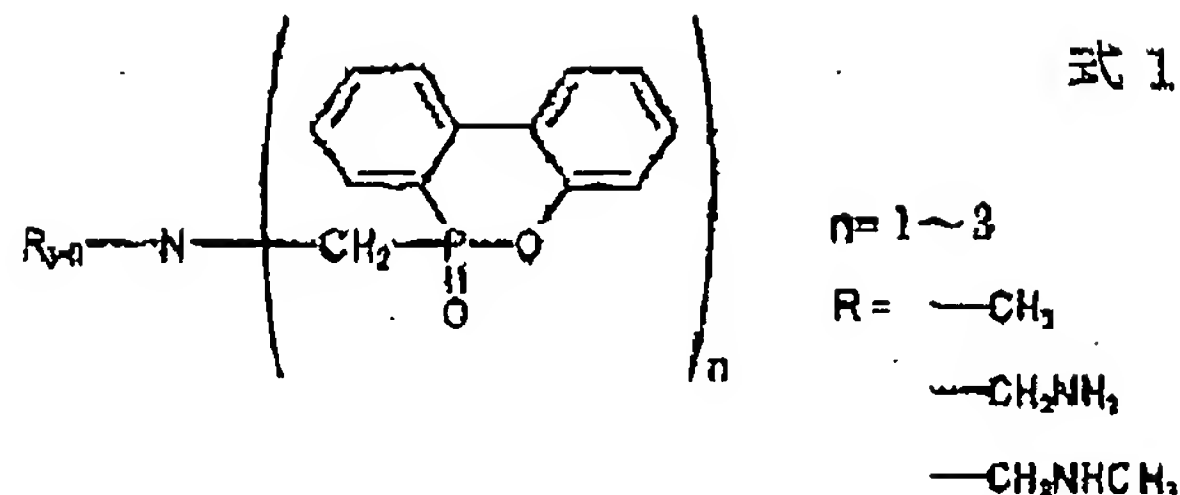
APPLICATION DATE : 16-12-99
APPLICATION NUMBER : 11357045

APPLICANT : SUMITOMO DUREZ CO LTD;

INVENTOR : SASAI SHOJI;

INT.CL. : C09D163/00 C09D 5/03 C09D 5/18 //
C08G 59/48 C08G 59/68 C08K 5/49
C08L 63/00

TITLE : FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN
POWDER COATING MATERIAL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide flame-retardant epoxy resin powder coating materials having excellent flame retardance without using a halogen based flame-retardant, and excellent curability and moisture resistance which are important as insulating coating materials.

SOLUTION: Into the epoxy resin compositions comprising an epoxy resin, a curing agent, a filler, and a flame-retardant as the essential components, a phosphorus-containing compound of the formula, wherein n is 1-3; and R is $-CH_3$, $-CH_2NH_2$ or $-CH_2NHCH_3$ is incorporated as the flame-retardant component. It is preferred to incorporate this phosphorus compound at a phosphorus content of 1.5-3.5 wt.% based on the sum of the epoxy resin and the curing agent.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(10) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号
特開2001-172555
(P2001-172555A)
(43) 公開日 平成13年6月28日 (2001.6.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願公開番号
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00	4 J 0 0 2
5/03		5/03	4 J 0 8 6
5/18		5/18	4 J 0 3 8
// C 0 8 G 59/48		C 0 8 G 59/48	
59/68		59/68	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-357045	(71) 出願人	000183277
(22) 出願日	平成11年12月16日 (1999. 12. 16)	住友デュレズ株式会社	
		東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号	
		(72) 発明者 藤淵 図南	
		東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友	
		デュレズ株式会社内	
		(72) 発明者 佐々井 祥二	
		東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友	
		デュレズ株式会社内	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂粉体塗料

(57) 【要約】

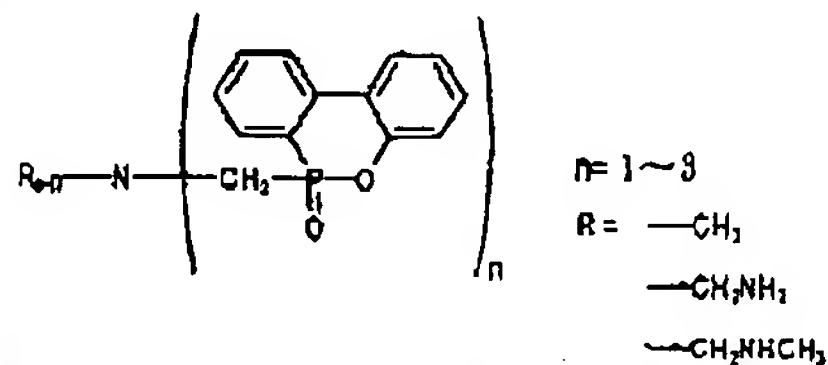
【課題】 ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を有し、電気絶縁性塗料として重要な硬化性、耐湿性に優れた難燃性エポキシ樹脂粉体塗料を提供すること。

【解決手段】 エポキシ樹脂、硬化剤、充填材及び難燃剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物において、難燃成分として一般式 1 で示される含リン化合物を配合する。この含リン化合物はエポキシ樹脂と硬化剤の合計量に対してリン含有率で 1.5~3.5 重量% 配合することが好ましい。

(2) 001-172555 (P2001-172555A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂、硬化剤、充填材及び難燃剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物において、難燃剤として一般式1で示される含リン化合物を配合することを特徴とする難燃性エポキシ樹脂粉体塗料。
【化1】



【請求項2】 含リン化合物をエポキシ樹脂と硬化剤の合計量に対してリン含有率で1.5～3.5重量%配合することを特徴とする請求項1記載の難燃性エポキシ樹脂粉体塗料。

【請求項3】 硬化剤が酸無水物系硬化剤である請求項1又は2記載の難燃性エポキシ樹脂粉体塗料。

【請求項4】 硬化促進剤として有機リン化合物を用いた請求項1～3のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂粉体塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を有する難燃性エポキシ樹脂粉体塗料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気・電子部品を絶縁外装する目的で用いられているエポキシ樹脂粉体塗料は、部品の火災に対する安全性を確保するために高度の難燃性を有することが要求されている。このため粉体塗料の成分中には難燃性を賦与する様々な化合物が配合されている。可燃性の樹脂成分を少なくし不燃性の無機充填材、特に結晶水を含有して燃焼時にはこれを放出することで難燃効果を発現するような水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの無機充填材を多く配合する方法、燃焼性の低いシリコーン樹脂やシアヌレート環含有樹脂で変性する方法など、さまざまな方法が提案、実施されているが、最も広く実施されているのは各種のハロゲン系難燃剤を配合する方法である。

【0003】このハロゲン化合物のなかでも芳香族臭素化合物は燃焼時に発生する臭化水素が不燃性の重い気体で可燃物周辺を酸素から遮蔽し、燃焼性ガスを希釈することにより著しい消火作用を示すが、反面この臭化水素は腐食性を有すること、酸素存在下で熱分解した場合は猛毒のダイオキシン構造に近似の毒性の高いポリブロムジベンゾフラン、ポリジブロムジベンゾオキシンを形成するとの指摘がある。このような状況の下でハロゲンを含まない難燃系が望まれている。

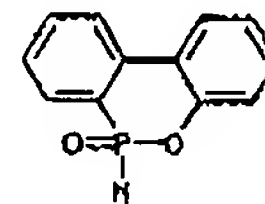
【0004】この理由から近年、臭素化合物に替わる難

燃剤として、燃焼時の脱水作用によりチャーを生成して熱遮蔽効果を示すリン化合物が広く検討され、無機系の赤リンや有機系の各種リン酸エステルが使用されている。しかしながら、赤リン配合物は色調が濃赤褐色を呈するため、エポキシ粉体塗料に使用された場合、エポキシ樹脂粉体塗料の特長の一つの青、黄、緑など淡色製品には不適で黒色系の濃色に限定される不都合がある。各種リン酸エステルの配合物では、いずれも硬化性が低下するとともに、リン酸エステル化合物が吸湿処理下で分解しやすいため、塗膜の耐湿性も低下し実用には適さない。

【0005】難燃性を賦与するリン化合物としては、赤リンやリン酸エステル以外にも各種のものが提案されている。例えば無機系化合物としてはリン酸アンモニウムなどのリン酸塩も一部の用途で難燃性効果有りとしてされているが、高度の難燃性賦与を必要とする粉体塗料では有効な結果を得ることはできない。一方、構造中にリンを含有する各種の新規エポキシ樹脂を合成しこの適用を図ることが提案されているが、これらの樹脂は通常リン含有率が3%以下と低いために難燃性が不十分である。

【0006】そこで上記問題点を解決すべく他のリン含有化合物を鋭意研究したところ、プラスチックの着色防止剤として使用されているリン化合物の中で式2で示される9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドが難燃性賦与の効果が高いことを見いだした。

【化2】



【0007】しかしながらこの化合物は分子内に反応活性の高いP-H結合を有するためエポキシ樹脂と反応し、エポキシ樹脂と硬化剤成分との硬化反応を阻害して、エポキシ粉体塗料の硬化性を著しく低下させる。またエポキシ樹脂粉体塗料の塗膜を加熱硬化する際も、配合している式2の化合物とエポキシ樹脂とが反応し、塗膜外観が損なわれるという問題もある。このP-H結合の反応活性を除去する目的で、あらかじめエポキシ樹脂と付加反応させた化合物を難燃剤として配合する試みも行われているが、この付加反応により分子量が増加してリン含有率が低下する。そのため十分な難燃性を賦与するためにはこの難燃剤を多量に配合する必要があるが、粉体塗料製品の各種特性の低下を招く。

【0008】

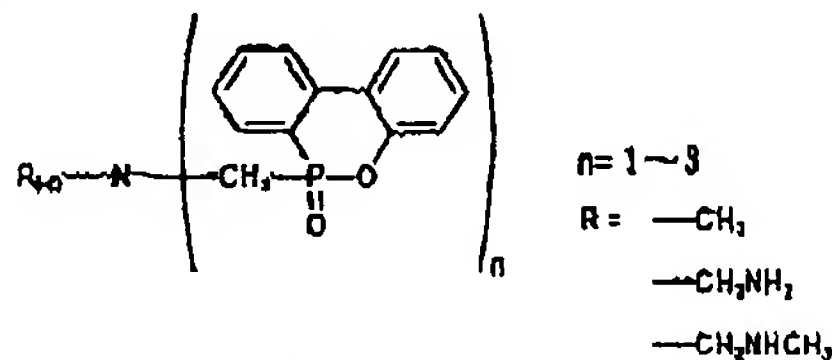
【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハロゲン含有化合物を配合することなく高度な難燃性を有し、かつ硬化性や耐湿性などの特性を損なうことのないエポキシ樹脂粉体塗料を提供することにある。

【0009】

(3) 001-172555 (P2001-172555A)

【課題を解決するための手段】本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤、充填材及び難燃剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物において、難燃剤として一般式1で示される含リン化合物を配合することを特徴とする難燃性エポキシ樹脂粉体塗料である。

【化1】



即ち、本発明者が鋭意検討した結果、式2の化合物とアミン類との付加反応によって得られる一般式1で示される化合物を用いることで、少量の添加で高度の難燃性を賦与しながら、硬化性及び硬化物特性も従来品と遜色がないことを見だし、本発明を完成させるに至った。この化合物は高いリン含有率を持ち、さらに難燃効果が高める窒素原子を分子中に持っているために比較的少量の添加で高度の難燃性付与が可能である。

【0010】一般式1で示される化合物は、前記式2の化合物と3級アミン類を付加反応することで容易に得られる。この化合物は高いリン含有率を持ち、難燃効果が高める窒素原子を分子中に持っているために少量の配合量で高度の難燃性付与が可能であるが、粉体塗料特性に与える影響を小さくし、十分な難燃性を賦与するためにはエポキシ樹脂と硬化剤の総量（重量比）に対してリン含有率で1.5～3.5%配合することが望ましい。リン含有率が1.5%を下回ると十分な難燃性が得られず、3.5%を上回っても、それ以上は難燃性賦与の効果の改善は見られなくなる。

【0011】本発明におけるエポキシ樹脂としては、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有しかつ非ハロゲンエポキシ樹脂であり、一般のエポキシ粉体塗料に適用される室温下で固形のものであればよく、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビフェニル型、ナフタレン型、芳香族アミン型などが例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、これらは単独又は複数を組み合わせ使用することができる。

【0012】本発明における硬化剤も特に限定するものではなく、エポキシ樹脂粉体塗料が適用される目的に応じて種々のものを単独または複数を組み合わせ使用することができる。特に酸無水物系の硬化剤の使用が、硬化特性の点から最も望ましい。一例をあげれば、ジアミ

ノジフェニルメタンやアニリン樹脂などの芳香族アミン、脂肪族アミンと脂肪族ジカルボン酸との縮合物、ジシアンジアミド及びその誘導体、各種イミダゾールやイミダゾリン化合物、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ピロメリット酸などのポリジカルボン酸またはその酸無水物、アジピン酸やフタル酸などのジヒドラジッド、フェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールAなどとアルデヒドとの縮合物であるノボラック類、カルボン酸アミド、メチロール化メラミン類、ブロック型イソシアヌレート類などである。

【0013】エポキシ樹脂に対する硬化剤の使用割合は、使用するエポキシ樹脂及び硬化剤の種類により適宜決定されるが、硬化物特性を考慮して一般的にはエポキシ樹脂に対して0.6～1.2当量の範囲で使用するのが適当である。なお、これらの硬化剤に対して必要により3級アミン類、イミダゾール類などの硬化促進剤を使用してもよく、なかでも有機リン化合物の使用が難燃性を高めるために望ましい。

【0014】さらに充填材として炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、結晶又は溶融シリカ、タルク、カオリン、クレー、マイカ、ドロマイト、ウォラストナイト、ガラス繊維やガラスビーズ、ジルコン、チタン化合物、モリブデン化合物などを単独又は複数組み合わせ使用する。その他、各種顔料、レベリング剤、カップリング剤や消泡剤などの添加剤などを適宜配合する。また、難燃性を高めるためにシリコーン樹脂、メラミン樹脂などのシアヌレート環骨格を有する樹脂、あるいはホウ酸亜鉛、膨張性黒鉛などの非ハロゲンの難燃性助剤も適宜使用することができる。

【0015】本発明において粉体塗料を製造する方法は特別に限定されるものではなく、一般的な方法でよい。一例としては、所定の組成比に配合した原料成分をミキサーによって十分に均一混合した後、エクストルーダーや2軸混練機などで熔融混合し、ついで粉砕機により適当な粒度に粉砕し、分級して得られる。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。原料成分を表1で示す組成比（重量部）でミキサーにより混合し熔融混練後、粉砕機にて粉砕して平均粒度40～60μmのエポキシ樹脂粉体塗料を得た。

【0017】

【表1】

:(4) 001-172555 (P2001-172555A)

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
エポキシ樹脂 EP1003	100	100	100	100	100
硬化剤 硬化促進剤 BTDA TPP	10.1 0.1	10.1 0.1	10.1 0.1	10.1 0.1	10.1 0.1
充填材 シリカ 水酸化アルミニウム カップリング剤 白顔料 青顔料	100 1.0 1.0 0.5	 100 1.0 1.0 0.5	100 1.0 1.0 0.5	100 1.0 1.0 0.5	 1.0 1.0 0.5
難燃剤 式1の化合物 リン酸エステル 式2の化合物	21.1	21.1	80.9	19.2	
リン含有率 (%)	2.5	2.5	2.5	2.5	0
ゲル時間 (秒)	64	58	78	134	47
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	-
耐湿性	○	○	×	○	△

【0018】(使用材料)

- エポキシ樹脂
・EP-1003:ビスフェノールA型、油化シェルエポキシ製
- 硬化剤
・BTDA:ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物
- 硬化促進剤
・TPP:トリフェニルホスフィン
- 充填材
・溶融シリカ:龍森製、RD-8
・水酸化アルミニウム:住友化学製、CL-310
- 顔料
・白顔料(酸化チタン):石原産業製、TTO-55
・青顔料(シアニンブルー):住友化学製、シアニンブルーGH
- 添加剤
・シランカップリング剤:日本ユニカー製、A-187
- 難燃剤
・リン酸エステル:大八化学製、PX-200
・9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファエナントレン-10-オキサイド(式2の化合物)
・式1化合物(一般式1において $n=2$ で $R=-CH_2NH_2$ のもの)

【0019】(試験方法)

- ゲルタイム:165℃での熱盤法(JISC 2161による)
- 難燃性:UL94法(試験板厚み:1mm)
- 耐湿性:0.6mm厚の粉体塗装したセラミックコ

ンデンサを121℃、2時間処理し、その後の絶縁抵抗で判定した。

○: $10^{12}\Omega$ 超, △: $10^{12}\sim 10^{11}\Omega$, ×: $10^{11}\Omega$ 未満

【0020】実施例1は、エポキシ樹脂1.0当量に対して芳香族酸無水物を1.0当量配合し、さらに式1の化合物をエポキシ樹脂と硬化剤の合計量に対してリン含有率で2.5%配合したものであり、実施例2は実施例1の処方のうち、充填材として水酸化アルミニウムを適用したものであり、いずれも高度の難燃性を有しており、硬化性や硬化物の耐湿性といった粉体塗料に要求される各種特性に優れている。

【0021】一方、比較例ではそれぞれ幾つかの特性で問題があり、粉体塗料に適用することは困難である。比較例1は難燃性賦与効果の高いリン酸エステルを配合したものであるが、耐湿性が大きく低下している。比較例2は式2の化合物を難燃剤として配合したもので、難燃性は高いものの硬化が遅い。比較例3は難燃剤として水酸化アルミニウムのみを用いたもので十分な難燃性が得られず、さらに耐湿性も低下している。

【0022】

【発明の効果】本発明は、従来の電気絶縁用エポキシ粉体塗料で難燃性賦与のために環境上の問題が指摘されている臭素などハロゲン含有化合物やアンチモン系難燃剤を使用することなく優れた難燃性を賦与するとともに、硬化性、耐湿性、耐加熱変色性などの特性にも優れた難燃性エポキシ樹脂粉体塗料を提供するものである。

TOTAL P.48

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
C08K 5/49
C08L 63/00

Fターム(参考) 4J002 CC042 CC052 CC062 CC182
CD041 CD051 CD061 CD111
CD131 CM012 DE077 DE097
DE147 DE237 DG047 DG057
DJ007 DJ017 DJ037 DJ047
DJ057 DL007 EF066 EF076
EF116 EF126 EL136 EL146
EN076 EP006 EQ026 ER026
EU116 EU196 EW009 EW138
FA047 FA087 FD017 FD130
FD138 FD142 FD146 FD159
GH01
4J036 AA01 AD07 AD08 AD21 AF05
AF06 AF08 AH07 DB15 DB17
DC10 DC21 DC31 DC35 DC41
DC45 DD07 FA03 FA04 FA05
FA06 FB07 JA03
4J038 DA042 DA162 DB061 DB071
DB081 DB151 GA14 HA166
HA286 HA366 HA446 HA486
HA526 HA536 HA546 JA39
JA41 JA75 JB07 JB12 JB17
JB18 JB32 JC20 KA03 KA08
MA02 NA15 NA27 PA02 PA19
PB09 PB11 PC02 PC04 PC08

!(5) 001-172555 (P2001-172555A)

FI (参考)
C08K 5/49
C08L 63/00 C